

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-020537

(43)Date of publication of application : 23.01.2002

(51)Int.Cl. C08L 7/00
B60C 1/00
C08K 3/04
C08K 3/36
C08K 5/372
C08L 9/00
C08L 9/02

(21)Application number : 2000-210378

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 11.07.2000

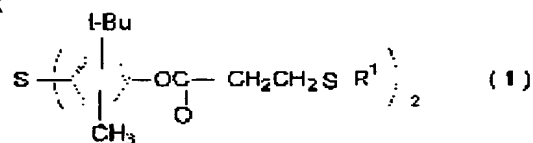
(72)Inventor : TOKUYAMA KOICHI
MIYAKE TAKAHIRO

(54) RUBBER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a rubber composition capable of producing vulcanized rubber having abrasion resistance.

SOLUTION: This rubber composition comprises 100 pts.wt. one or more kinds of rubbers selected from natural rubbers and synthetic rubbers, 5-250 pts.wt. one or more kinds of filler selected from carbon black and silica and 0.1-10 pts.wt. one or more kinds of sulfur compounds selected from a compound of the following chemical formula (1), a compound of the chemical formula S (CH₂CH₂COOR₂)₂ (2) and a compound of the chemical formula C (CH₂OCOCH₂CH₂SR₃)₄ (3) (wherein R₁, R₂ and R₃ are each an alkyl group represented by C_aH_{2a+1} (a is an integer selected from 1 to 24)).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

[JP,2002-020537,A]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

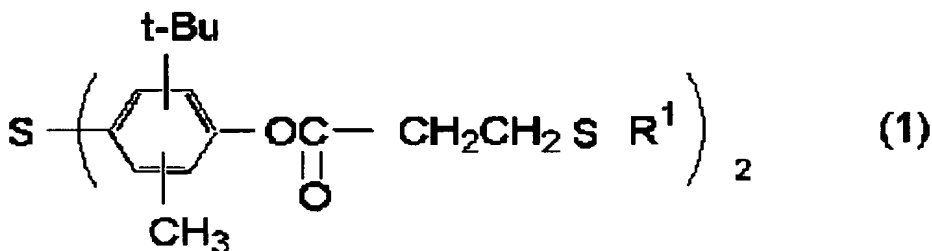
3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The rubber constituent characterized by containing the sulfur compound 0.1 more than a kind chosen from the bulking agent 5 more than a kind chosen from carbon black and a silica – the 250 weight sections and the following chemical formula (1), (2), and (3) – 10 weight sections to one or more sorts of rubber 100 weight sections chosen from natural rubber and synthetic rubber.

[Formula 1]



$S(CH_2CH_2COOR_2)_2$ (2)

$C(CH_2OCOCH_2CH_2SR_3)_4$ (3)

Each of R1, R2, and R3 in the above-mentioned formula is an alkyl group shown by C_nH_{2n+1} (integer as which a is chosen from 1-24).

[Claim 2] The rubber constituent according to claim 1 whose synthetic rubber is what is chosen from a styrene butadiene rubber, an acrylonitrile-styrene butadiene rubber, a polybutadiene rubber, a polyisoprene rubber, acrylonitrile-butadiene copolymerization rubber, ethylene-alpha olefin copolymerization rubber, and ethylene-alpha olefin-diene copolymerization rubber.

[Claim 3] The sulfur compound of a chemical formula (1), (2), and (3) is a rubber

constituent according to claim 1 with which R1, R2, and R3 in a formula are characterized by being carbon numbers 12, 14, and 16 or the alkyl group of 18.

[Claim 4] The rubber constituent according to claim 1 characterized by using for the manufacture of a tire tread using one or more sorts of rubber chosen from natural rubber, a polybutadiene rubber, a polyisoprene rubber, a styrene butadiene rubber, and an acrylonitrile-styrene butadiene rubber.

[Claim 5] The rubber constituent according to claim 1 characterized by using for manufacture of a roll, using acrylonitrile-butadiene copolymerization rubber as synthetic rubber.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the rubber constituent excellent in abrasion resistance in more detail about a rubber constituent. The rubber constituent of this invention is used suitable for manufacture of a tire tread, a shelling roll, a rubber roller, a belt, a sole, a sealant, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] The demand to the abrasion resistance of rubber goods is still severer as saving resources, an environmental cure, etc. are thought as important in recent years. Since especially rubber goods, such as a tire tread, a shelling roll, a rubber roller, a belt, a sole, and a sealant, are used contacting other goods dynamically, the abrasion resistance influences the estimated usable period of rubber goods directly. For this reason, research and development are continued in quest of the rubber constituent which can manufacture the smaller rubber goods of abrasiveness.

[0003] There is improvement of polymer structure as a method of raising abrasion resistance. For example, combination of bulking agents, such as functionality grant, combination of the amount component of macromolecules, sharp-izing of molecular weight distribution, or a silica, and the coupling agent which reacts etc. is known. Specifically, it is the purpose which raises abrasion resistance and there is a rubber constituent (JP,9-151279,A) which blended the rubber constituent (JP,11-60985,A, this 11- 60800) which blended specific carbon black, the rubber constituent (JP,11-302450,A) which blended the silica which gave the functionality machine, the

rubber constituent (JP,7-304906,A) which blended the silane system coupling agent, specific zinc salt, or the sodium-thiosulfate salt. Reconstruction of the existing manufacturing facility is required for these, or they have problems, like the balance of the abrasiveness improvement effect and cost is bad, and a method that the abrasiveness improvement effect is high is desired by the low cost.

[0004]

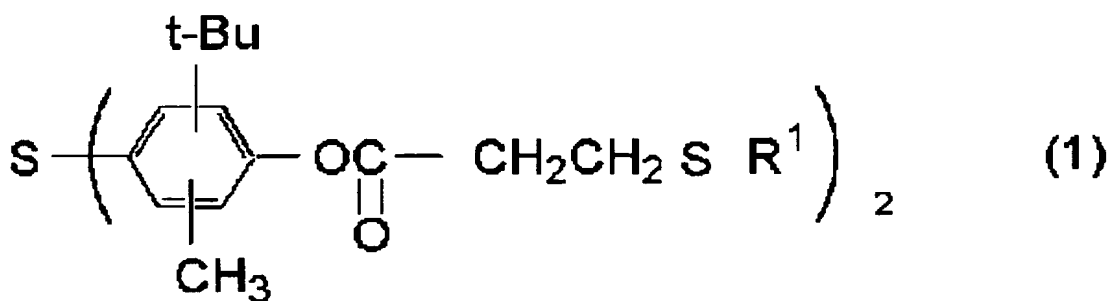
[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem of this invention aims at offer of the rubber constituent in which the suitable vulcanization for manufacture of rubber goods, such as the wear-resistant rubber goods which used general-purpose rubber, for example, a tire tread, a shelling roll, a rubber roller, a belt, a sole, and a sealant, is possible.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention persons reached this invention, as a result of considering wear-resistant improvement using various additives to the rubber constituent for vulcanization, in order to solve the above-mentioned technical problem. That is, the wear-resistant rubber constituent characterized by this invention containing the sulfur compound 0.1 more than a kind chosen from the bulking agent 5 more than a kind chosen from carbon black and a silica - the 250 weight sections and the following chemical formula (1), (2), and (3) - 10 weight sections to one or more sorts of rubber 100 weight sections chosen from natural rubber and synthetic rubber is offered.

[0006]

[Formula 2]



[0007]

$\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}_2)_2$ (2)

$\text{C}(\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{SR}_3)_4$ (3)

Each of R₁, R₂, and R₃ in the above-mentioned formula is an alkyl group shown by CaH_{2a+1} (integer as which a is chosen from 1-24).

[0008]

[Embodiments of the Invention] this invention is explained in detail below. The rubber used for this invention is chosen from natural rubber (NR) and synthetic rubber, and has styrene-butadiene-rubber (SBR), acrylonitrile-styrene-butadiene-rubber (NSBR), (polybutadiene-rubber BR) (polyisoprene-rubber IR) acrylonitrile-butadiene copolymerization rubber (NBR), ethylene-alpha olefin copolymerization rubber (EPM), ethylene-alpha olefin-diene copolymerization rubber (EPDM), 1, and 2-polybutadiene rubber (1 2-PBD) etc. as synthetic rubber.

[0009] In these, to tire-tread manufacture A styrene butadiene rubber (SBR), An acrylonitrile-styrene butadiene rubber (NSBR), a polybutadiene rubber (BR), a polyisoprene rubber (IR), and natural rubber on a shelling roll Acrylonitrile-butadiene copolymerization rubber (NBR) to rubber rollers Acrylonitrile-butadiene copolymerization rubber (NBR) and a styrene butadiene rubber (SBR) to belts 1 and 2-polybutadiene rubber (1 2-PBD) is preferably used for soles for acrylonitrile-butadiene copolymerization rubber (NBR), ethylene-alpha olefin copolymerization rubber (EPM), and ethylene-alpha olefin-diene copolymerization rubber (EPDM).

[0010] Although there is especially no limit, furnace black, acetylene black, thermal black, channel black, graphite, etc. can be used for the carbon black used for this invention, for example. Also in these, especially furnace black is desirable and the thing of various grade, such as SAF, ISAF, IISAF, and HAF, FEF, GPF, APF, skin reactive factor, MPF, is mentioned as the example. These carbon black is independent, respectively, or can be used combining two or more sorts. although especially a limit does not have the nitrogen adsorption specific surface area (N2SA) of carbon black -- usually -- 5-200m²/g -- desirable -- 50-150m²/g -- it is the range of 80-130m²/g more preferably moreover -- although especially a limit does not have the DBP oil absorption of carbon black -- usually -- 5-300ml / 100g -- desirable -- 50-200ml/-- 100g is the range of 80-160ml / 100g more preferably

[0011] Although especially a limit does not have the silica used for this invention, dry-process white carbon, wet method white carbon, colloidal silica, a sedimentation silica, etc. are mentioned, for example. Also in these, especially the wet method white carbon that makes a water silicic acid a principal component is desirable. Although especially a limit is not carried out, the specific surface area of a silica is nitrogen adsorption specific surface area (BET adsorption method), and 50-400m²/g and when it is the range of 100-250m²/g preferably, tensile strength, processability, etc. are usually excellent. Nitrogen adsorption specific surface area is a value measured by the

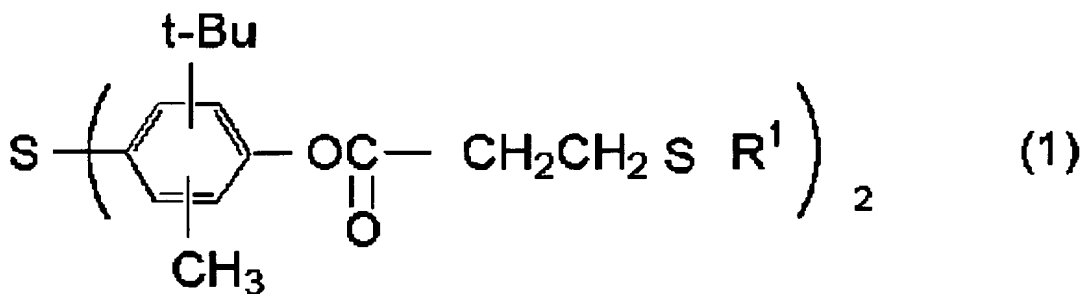
BET adsorption method according to ASTM D 3037-81. These silicas are independent, respectively or can be used combining two or more sorts.

[0012] One or more sorts of bulking agents chosen from the carbon black and the silica which are used for this invention are the 5 - 250 weight sections to the rubber 100 weight section, and are the 10 - 150 weight section preferably. Under in 5 weight sections, if the mechanical strength of vulcanized rubber is inadequate and the 250 weight sections are exceeded, the elongation of vulcanized rubber will become inadequate. although the mixed rate in the case of using a silica and carbon black together is suitably chosen according to the purpose or a use -- silica:carbon black (weight ratio) -- usually -- 10:90-99:1 -- it is 40:60-90:10 preferably

[0013] The sulfur compound used for this invention is shown by the following chemical formula.

[0014]

[Formula 3]



[0015]

$\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}_2)_2$ (2)

$\text{C}(\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{SR}_3)_4$ (3)

although each of R1, R2, and R3 in the above-mentioned formula is an alkyl group shown by CaH_{2a+1} and a is an integer chosen from 1-24 -- a -- desirable -- 8-20 -- it is especially chosen out of 12, 14, 16, and 18 preferably

[0016] There are some (ADEKA stub AO- 23; product made from ADEKA AGASU Chemistry) which consist of mixture of the compound whose R1 is $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ and $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ as an example of a chemical formula (1). a 3 whose R2 is $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ as example of chemical formula (2), and 3'-thio screw propionic-acid dilauryl ester (anti OKKUSU L; Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make --) IRGANOX PS800; The 3 and 3'-thio screw propionic-acid dimyristyl ester the product made from Ciba-Geigy and whose R2 are $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ (DMTP "YOSHITOMI"; Yoshitomi Pharmaceutical Industries, Ltd. make), There is 3 and 3'-thio screw propionic-acid distearyl ester (anti OKKUSU S; Nippon

Oil & Fats Co., Ltd. make, product made from IRGANOX PS802; Ciba-Geigy) whose R2 is C18H37. As an example of a chemical formula (3), there are some (ADEKA stub AO- 412S; product made from ADEKA AGASU Chemistry) whose R3 is C12H25. the aforementioned sulfur compound used for this invention -- the rubber 100 weight section -- receiving -- 0.1 - 10 weight section -- desirable -- 0.3 - 5 weight section -- more -- desirable -- 0.5 - 2 weight ***** The effect over cost becomes inadequate [under the 0.1 weight section of the effect of an abrasiveness fall is inadequate, and], if 10 weight sections are exceeded.

[0017] Although the rubber constituent of this invention makes indispensable the bulking agent and the specific sulfur compound which consist of carbon black and/or a silica to a rubber component A conventional method is followed in addition to each aforementioned component. A vulcanizing agent, a vulcanization accelerator, a vulcanization promotion assistant, The compounding agent of others, such as bulking agents other than an antioxidant, a silane coupling agent, a plasticizer, lubricant, carbon black, and a silica, again in the case of the constituent of ethylene-alpha olefin system rubber Organic peroxide, a polyfunctional acrylic ester, etc. can be suitably chosen according to the kind of rubber, or the use of rubber, and initial-complement content can be carried out, respectively.

[0018] Although the vulcanizing agent used by this invention is not used for the usual rubber vulcanization and limited especially, sulfur-containing organic compounds, such as inorganic system vulcanizing agent; morpholine disulfide, such as sulfur; sulfur chloride, such as powder sulfur, precipitated sulfur, colloid sulfur, and insoluble sulfur, a selenium, and a tellurium, alkylphenol disulfide, thiuram disulfide, and a dithiocarbamic-acid salt, are mentioned, for example. these vulcanizing agents -- one sort -- or two or more sorts are used the loadings of a vulcanizing agent -- per rubber component 100 weight section -- desirable -- 0.1 - 15 weight section -- it is 0.5 - 10 weight section more preferably Especially a desirable thing is sulfur in a vulcanizing agent. When using sulfur as a vulcanizing agent, a vulcanization accelerator and a vulcanization promotion assistant can be used together if needed.

[0019] As organic peroxide, it is 1 and 1-G t-butylperoxy. - 3, 3, 5-trimethyl cyclohexane, G t-butyl peroxide, dicumyl peroxide, t-butyl cumyl peroxide, 2, 5-dimethyl -2, 5-JI (t-butylperoxy) hexane, 1, and 3-screw-(t-butylperoxy-isopropyl) benzene etc. is mentioned. the loadings of organic peroxide -- per rubber component 100 weight section -- desirable -- 0.1 - 10 weight section -- it is 1 - 7 weight section more preferably

[0020] the aforementioned vulcanization accelerator used by this invention -- for

example, aldehyde-ammonias [, such as a hexamethylenetetramine (H),]; -- a diphenylguanidine (D) -- Guanidine, such as JI (o-tolyl) (guanidine DT) o-tolyl pig ANIDO (BG); Thiocarbanilide, JI (o-tolyl) thiourea, N, and N'-diethyl thiourea (EUR), - dibutyl thiourea (BUR), and N and N'N, N'-diphenyl thiourea (C), Thiourea, such as tetramethyl thiourea, trimethyl thiourea, and dilauryl thiourea (LUR); A mercaptobenzothiazole (M), Dibenzo thia ZOJIRU disulfide (DM), 2-(4-morpholino thio) benzothiazole, 2 -(2, 4-dinitrophenyl)- Mercaptobenzothiazole, Thiazoles, such as a benzothiazole; (N and N'-diethyl thio carbamoyl thio) N-oxy-diethylene-2-benzothiazolysulfenamide (it NS(s)) NOB, N-t-butyl-2-benzothiazolysulfenamide (NS), N and N'-dicyclohexyl-2-benzothiazolysulfenamide (CZ --) CM), N, and N'-diisopropyl-2-benzo thiazyl sulfenamide, sulfenamide [, such as N-cyclohexyl-2-benzo thiazyl sulfenamide,]; -- tetramethylthiuramdisulfide (TT --) TMT, a tetraethylthiuram disulfide (TET), tetrabutylthiuram disulfide (TBT), Thiurams, such as tetramethylthiurammonosulfide (TS) and dipentamethylenethiuramtetrasulfide (TRA); Dimethyl thio carbamic-acid zinc (PZ), Diethyl thio carbamic-acid zinc (EZ) di-n-butyl thio carbamic-acid zinc (BZ), ethyl phenyl dithiocarbamic-acid zinc and a sodium dimethyldithiocarbamate (S --) Carbamates, such as SDD, MSL, dimethyl dithiocarbamic-acid copper, a diethyl thio carbamic-acid tellurium (tangent line, TTTE), and dimethyl thio carbamic-acid iron; xanthateses, such as butyl thio xanthogenic-acid zinc, etc. are mentioned. these vulcanization accelerators -- one sort -- or two or more sorts are used the loadings of a vulcanization accelerator -- per rubber component 100 weight section -- desirable -- 0.1 - 20 weight section -- 0.2 - 10 weight section comes out comparatively more preferably

[0021] As for the aforementioned vulcanization promotion assistant used by this invention, organic acids, such as metallic-oxide; stearin acid, such as a zinc oxide, magnesium oxides (a zinc white, an active white, a surface treatment zinc white, compound zinc white, etc.), a litharge, a minium, and the white lead, oleic acid, and a zinc stearate, are mentioned. these vulcanization promotion assistants -- one sort -- or two or more sorts are used the loadings of a vulcanization promotion assistant -- per rubber component 100 weight section -- desirable -- 0.5 - 20 weight section -- it is 1 - 10 weight section more preferably

[0022] In the case of the constituent of ethylene-alpha olefin rubber, as a polyfunctional acrylic ester preferably used together with organic peroxide, a liquefied thing is desirable, and ethylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, trimethylolpropane triacrylate, triethylene glycol diacrylate, etc. can specifically be

illustrated.

[0023] The silane coupling agent used by this invention For example, a vinyl trichlorosilane, vinyltriethoxysilane, a vinyl tris (beta-methoxyethoxy) silane, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyl trimethoxysilane, Gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, N-(beta-aminoethyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-(beta-aminoethyl)-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-phenyl-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-chloropropyltrimethoxysilane, gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, Tetrasulfide, such as screw (3-(triethoxy silyl) propyl) tetrasulfide, gamma-trimethoxysilylpropyl JIMECHIRUCHIO carbamyl tetrasulfide, and gamma-trimethoxysilylpropyl benzo thiazyl tetrasulfide, can be mentioned. These silane coupling agents are independent, respectively, or can be used combining two or more sorts. the blending ratio of coal of a silane coupling agent -- the silica 100 weight section -- receiving -- desirable -- 0.1 - 20 weight section -- it is the range of 1 - 10 weight section more preferably

[0024] The aforementioned lubricant used by this invention For example, paraffin wax, a polyethylene wax, Aliphatic hydrocarbon, such as a polypropylene wax, a capric acid, a lauric acid, A myristic acid, a palmitic acid, a margarine acid, stearin acid, an arachidic acid, Higher fatty acids, such as behenic acid, or these metal salts, i.e., lithium salt, Palmityl alcohol, such as a calcium salt, sodium salt, magnesium salt, and potassium salt, Fatty alcohol, such as cetyl alcohol and a stearyl alcohol A caproic-acid amide, a capryl lactam acid-amide lauric-acid amide, a myristic-acid amide, Fluorine compounds, such as aliphatic amides, such as a palmitic-acid amide and octadecanamide, ester of a fatty acid and alcohol, a fluoro alkyl carboxylic acid or its metal salt, and a fluoro alkyl sulfonic-acid metal salt, are mentioned.

[0025] Bulking agents other than the aforementioned carbon black used by this invention, and a silica Whiting, whitewash, a slight nature calcium carbonate, a microscopic thin activation calcium carbonate, A lignin processing calcium carbonate, a basic magnesium carbonate, a magnesium carbonate, An aluminum hydroxide, a magnesium hydroxide, a magnesium oxide, kaolin clay, Baking clay, PAIRO flight clay, a kaolin, silanizing clay, a sericite, talc, fines talc, and a calcium silicate (a WORASU night --) A ZONOTO night, a petaloid calcium silicate, diatomaceous earth, an aluminum silicate, A mica, a magnesium silicate, a potassium titanate, ERESUTADAITO, Plaster fiber, a glass balloon, a silica balloon, a fly ASHU balloon, a milt balloon, A carbon system balloon, phenol resin, thermosetting phenol resin, a

urea-resin, Organic system balloons, such as cumarone resin, a styrene resin, and a saran resin, an alumina, A barium sulfate, an aluminum sulfate, a calcium sulfate, molybdenum disulfide, graphite and a glass fiber (a chopped strand, roping, and a MIRUDO glass fiber --) Glass flakes, a cut fiber, a lock fiber, a micro fiber, Carbonic acid fiber, aromatic-polyamide fiber, potassium-titanate-fiber, tacky fire, and ebonite powder, wood flour, a ceramic, a rubber crumb, regenerated rubber, a potassium titanate fiber, PENGARA, cyanine green, etc. can be mentioned. these -- one sort -- or two or more sorts are used these loadings -- the rubber component 100 weight section -- receiving -- desirable -- the 10 - 200 weight section -- it is the 20 - 100 weight section more preferably The intensity of vulcanized rubber, elongation after fracture, a degree of hardness, etc. can be raised by blending these.

[0026] Even if the rubber constituent of this invention is the blend with other polymer according to the use of the vulcanizate to mean, and the performance based on it, it is satisfactory in any way. The rubber constituent of this invention can be obtained by kneading each component using kneading machines, such as a roll, a Banbury mixer, and a kneader, an extruder, etc. according to a conventional method. Especially as the combination method and combination sequence, although not limited, after mixing a rubber component, a bulking agent, a plasticizer, etc. using a Banbury mixer, a kneader, a roll, etc., the method of adding a vulcanizing agent, a vulcanization accelerator, a bridge formation promotion assistant, other rubber chemicals, etc. using a roll etc. is mentioned, for example. Although mixture with rubber and a sulfur compound can be performed by kneading mechanically as mentioned above among the rubber constituent of this invention, and rubber is manufactured from a latex or a rubber solution, to a case, a sulfur compound may be added in a latex or a rubber solution, the rubber which carries out desolventization and contains a sulfur compound with rubber, *****, or rubber may be obtained, and the rubber constituent of this invention may be manufactured to it using this.

[0027] The mixed temperature of a vulcanizing agent, a vulcanization accelerator and a vulcanization promotion assistant, the compounding agent to remove, and diene system rubber is usually 50-200 degrees C, and usually, mixing time is 30 seconds or more, and is for 1 - 30 minutes preferably. 100 degrees C or less of 120-200 degrees C of mixtures of a vulcanizing agent, a vulcanization accelerator, and a vulcanization accelerator are usually preferably vulcanized at the temperature of 140-180 degrees C a cooling backward crack and after that to room temperature -80 degree C. Vulcanization of the rubber constituent of this invention can be performed on a batch or a continuation target from such combination, such as press cure, can vulcanization,

injection-molding vulcanization, hot-air vulcanization, UHF vulcanization, LCM vulcanization, and PCM vulcanization.

[0028] The rubber constituent of this invention can reduce abrasiveness 10% or more as compared with sulfur-compound the thing which is not contained [this] by making the sulfur compound of the aforementioned chemical formula (1), (2), or (3) contain. Furthermore, if the rubber constituent of this invention is vulcanized, it will be excellent in tensile strength, elongation, and tensile stress, and will serve as rubber goods which have a moderate degree of hardness. For this reason, the rubber constituent of this invention fits manufacture of the usual rubber goods, and can be used suitable for manufacture of the sealant of the various tires for which especially abrasion resistance is needed especially a tire tread, rolls especially a shelling roll, various rollers, a belt, a sole, and a rotating part etc.

[0029]

[Example] Although an example is given and this invention is hereafter explained further to a detail, this invention is not limited to these. In addition, the section in an example and especially % are weight criteria unless it refuses. In addition, the following method estimated the various physical properties in the following examples.

(1) Mooney viscosity; -- JIS K6300 (Mooney viscosity examination) -- being based (1+4,100 degree C of ML(s)) -- it measures

(2) Vulcanizate nature; tensile strength, elongation, and tensile stress are JIS. It measures based on K6251.

(3) Degree of hardness; JIS A degree of hardness is measured.

(4) Akron wear; JIS Based on K6264, it measures by 27 Ns of loads using a disk-like test piece. A unit is CC / 1000 times or CC / 2000 times.

[0030] The 16 inches roll of examples is used. the roll temperature of 50 degrees C, and a rotational frequency in before / after =20/25rpm The styrene-butadiene copolymerized-oil exhibition rubber (SBR 1712) 160 section, The carbon black HAF(N-330)85 section, the aromatic system oil 20 section, the zinc white 3 section, the stearin acid 2 section, and an antioxidant (the product made from IPPD; Elaborate Chemistry --) The 3COZONON 1 section and the sulfur-compound (carbon number of alkyl group is mixture of 12 and 14 with ADEKA stub AO-23 and; aforementioned chemical formula made from ADEKA AGASU Chemistry (1)) 1 section are kneaded, and the sulfur 1.5 section and the vulcanization-accelerator (NS)1.2 section are added further. It kneaded. This rubber constituent was put into metal mold, press cure was carried out in 145 degrees C and 30 minutes, and the test piece for physical-properties evaluation was obtained. Composition of a rubber constituent and

the physical-properties evaluation result were shown in Table 1. Moreover, the detail of the used raw material was shown in Tables 4, 5, and 6.

Except not adding example of comparison 1 sulfur compound, the rubber constituent was manufactured and vulcanized completely like the example 1, and physical-properties evaluation was carried out. Composition of a rubber constituent and the physical-properties evaluation result were shown in Table 1.

[0031] The 26 inches roll of examples is used. the roll temperature of 70 degrees C, and a rotational frequency in before / after =20/25rpm The styrene-butadiene-rubber (SBR 1502) 100 section, The silica 65 section, the petroleum-of-naphthene-series 5 section, the zinc white 7 section, the stearin acid 1 section, The cumarone resin 5 section, the lignin processing calcium-carbonate 15 section, the titanium oxide 5 section, the DEG(diethylene glycol)2 section, and the sulfur-compound (it is the same as example 1) 1 section are kneaded, and the sulfur 5 section and the (vulcanization-accelerator CZ) 1 section are further made to be the same as that of an example 1. The rubber constituent was manufactured, press cure was carried out in 160 degrees C and 30 minutes, the test piece for physical-properties evaluation was obtained, and physical-properties evaluation was carried out. Composition of a rubber constituent and the physical-properties evaluation result were shown in Table 1. Moreover, the detail of the used raw material was shown in Tables 4, 5, and 6.

Except not adding example of comparison 2 sulfur compound, the rubber constituent was manufactured and vulcanized completely like the example 2, and physical-properties evaluation was carried out. It was shown in Table 1 for details.

[0032] It corresponds to [ADEKA stub AO-412S and the; aforementioned chemical formula made from ADEKA AGASU Chemistry (3) as example 3 sulfur compound. Except having used the 4] $C(CH_2OCOCH_2CH_2SC_{12}H_{25})_1$ section, the rubber constituent was manufactured and vulcanized completely like the example 2, and physical-properties evaluation was carried out. It was shown in Table 1 and Tables 4, 5, and 6 for details.

[0033]

[Table 1]

[0034] Using the 46 inches roll of examples, the roll temperature of 50 degrees C and a rotational frequency are the NBR100 section, the carbon black HAF(IRM#7)40 section, the zinc white 5 section, the stearin acid 1 section, the antioxidant (SP-P) 1 section, and a sulfur compound (being the aforementioned chemical formula (2) thing of the alkyl group of a carbon number 18.) at before / after =20/25rpm. The product

made from Ciba-Geigy, IRGANOX Further, the PS-8021 section was kneaded, the sulfur 1.5 section and the vulcanization-accelerator (NS)0.7 section were kneaded, the rubber constituent was manufactured, press cure is carried out for 50 minutes, and 145 degrees C of physical-properties evaluations were carried out [the test piece for physical-properties evaluation was obtained, and]. Composition of a rubber constituent and the physical-properties evaluation result were shown in Table 2. Moreover, the detail of the used raw material was shown in Tables 4, 5, and 6.

Except not adding example of comparison 3 sulfur compound, the rubber constituent was manufactured and vulcanized completely like the example 4, and physical-properties evaluation was carried out. It was shown in Table 2 for details.

[0035] The 56 inches roll of examples is used, the roll temperature of 75 degrees C and a rotational frequency knead the NBR100 section, the silica 70 section, the DOP5 section, the zinc white 5 section, the stearin acid 1 section, the phenol resin 10 section, the DEG2 section, the antioxidant (SP-P) 1 section, and the sulfur-compound (product, IRGANOX PS-802) 1 section in before / after =20/25rpm, and the sulfur 2 section and the (vulcanization-accelerator CZ) 1.5 section are The rubber constituent was manufactured, press cure was carried out for 60 minutes, the test piece for physical-properties evaluation was obtained, and 150 degrees C of physical-properties evaluations were carried out. Composition of a rubber constituent and the physical-properties evaluation result were shown in Table 2. Moreover, the detail of the used raw material was shown in Tables 4, 5, and 6.

[0036] In NBR of an example 5, and the latex state of N230SL, NBR used in the example 6 example 6 emulsified sulfur-compound (product [made from Ciba-Geigy], IRGANOX PS-802) 1PHR, and experimented in it completely like the example 5 except having carried out addition mixture, having ***** (ed) at the NBR latex, and having used it as solid rubber. In addition, the sulfur compound is not added on the occasion of kneading of a rubber constituent.

[0037] It experimented in example 7 example 7 completely like the example 5 except having added the 1 section of Ciba-Geigy Japan IRGANOX;PS -800 which is the sulfur compound of the alkyl group of a carbon number 12 with the aforementioned chemical formula (2).

It experimented in the example 4 of example of comparison 4 comparison completely like the example 5 except not adding a sulfur compound. Composition of a rubber constituent and the physical-properties evaluation result of examples 6 and 7 and the example 4 of comparison were shown in Table 2. Moreover, the detail of the used raw material was shown in Tables 4, 5, and 6.

[0038]

[Table 2]

Notes 1; It adds to NBR in the state of a latex, and a sulfur compound is *****~~(ed)~~ and used for it.

[0039] Using an example 8 and the 56 inches roll of examples of comparison, the roll temperature of 50 degrees C and a rotational frequency are the EPM100 section, the carbon black GPF40 section, the carbon black skin-reactive-factor30 section, the petroleum-of-paraffin-series 25 section, the zinc white 5 section, the stearin acid 1 section, and a sulfur compound (being the aforementioned chemical formula (2) thing of the alkyl group of a carbon number 14.) at before / after =20/25rpm. The example 5 of comparison is sulfur-compound additive-free. Further, it kneaded, and the ethylene glycol dimethacrylate (EDM) 2 section and the DCP(40%)8 section were kneaded, the rubber constituent was manufactured, press cure is carried out for 20 minutes, and 160 degrees C of physical-properties evaluations were carried out [the test piece for physical-properties evaluation was obtained, and]. Composition of a rubber constituent and the physical-properties evaluation result were shown in Table 3. Moreover, the detail of the used raw material was shown in Tables 4, 5, and 6.

[0040]

[Table 3]

[0041]

[Table 4]

[0042]

[Table 5]

[0043]

[Table 6]

[0044]

[Effect of the Invention] The vulcanizate of the rubber constituent which blended the specific sulfur compound of this invention was almost the same in tensile stress, tensile strength, elongation, and the physical-properties value of a degree of hardness as compared with what does not blend the aforementioned specific sulfur compound, and the abrasiveness of each thing with which the result of the Akron abrasion test

blended the specific sulfur compound of this invention was smallness further so that clearly from Table 1 – 3. Consequently, the rubber constituent of this invention is useful to manufacture of the vulcanization rubber goods which need abrasion resistance, for example, the tire tread for vehicles, a sidewall, a belt, various rolls, a shelling roll, a roller, a sole, a sealant, etc.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-20537

(P2002-20537A)

(43) 公開日 平成14年1月23日 (2002. 1. 23)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 7/00		C 0 8 L 7/00	4 J 0 0 2
B 6 0 C 1/00		B 6 0 C 1/00	A
C 0 8 K 3/04		C 0 8 K 3/04	
3/36		3/36	
5/372		5/372	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-210378(P2000-210378)

(22) 出願日 平成12年7月11日(2000. 7. 11)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 徳山 公一

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72) 発明者 三宅 孝弘

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

Fターム(参考) 4J002 AC011 AC031 AC061 AC071

AC081 BB151 DA036 DJ016

EV067 FD016 FD140 FD150

GJ02 GM01 GN01

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物

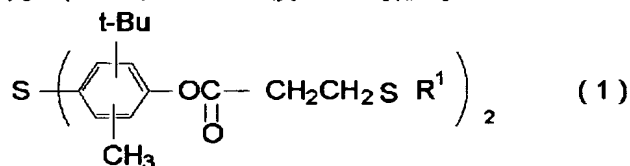
(57) 【要約】

【課題】 耐磨耗性の加硫ゴムが製造可能なゴム組成物を提供すること。

【解決手段】 天然ゴム及び合成ゴムから選ばれる1種以上のゴム100重量部に対して、カーボンブラック及*

* びシリカから選ばれる一種以上の充填剤5～250重量部並びに下記の化学式(1)、(2)及び(3)から選ばれる一種以上の硫黄化合物0.1～10重量部を含有するゴム組成物。

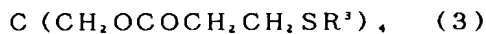
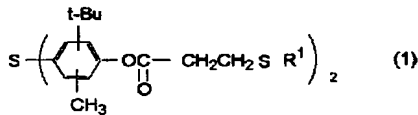
【化1】

S(CH₂CH₂COOR²)₂ (2)C(CH₂OCOCH₂CH₂SR³)₄ (3)上記の式中のR¹、R²及びR³は、いずれもC_aH_{a+1} (aは1～24から選ばれる整数)で示されるアルキル基。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 天然ゴム及び合成ゴムから選ばれる1種以上のゴム100重量部に対して、カーボンブラック及びシリカから選ばれる一種以上の充填剤5～250重量部並びに下記の化学式(1)、(2)及び(3)から選ばれる一種以上の硫黄化合物0.1～10重量部を含有することを特徴とするゴム組成物。

【化1】



上記の式中の R^1 、 R^2 及び R^3 は、いずれも $\text{C}_a\text{H}_{2a+1}$ (a は1～24から選ばれる整数)で示されるアルキル基。

【請求項2】 合成ゴムが、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合ゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソブレンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、エチレン- α -オレフィン共重合ゴム、エチレン- α -オレフィン-ジエン共重合ゴムから選ばれるものである請求項1記載のゴム組成物。

【請求項3】 化学式(1)、(2)及び(3)の硫黄化合物は、式中の R^1 、 R^2 及び R^3 が、炭素数12、14、16又は18のアルキル基であることを特徴とする請求項1記載のゴム組成物。

【請求項4】 天然ゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソブレンゴム、スチレン-ブタジエン共重合ゴム及びアクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合ゴムから選ばれる1種以上のゴムを用いる、タイヤトレッドの製造に用いることを特徴とする請求項1記載のゴム組成物。

【請求項5】 合成ゴムとして、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴムを用いて、ロールの製造に用いることを特徴とする請求項1記載のゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ゴム組成物に関し、さらに詳しくは耐摩耗性に優れたゴム組成物に関する。本発明のゴム組成物は、タイヤトレッド、もみすりロール、ゴムローラ、ベルト、靴底及びシール材などの製造に好適に使用される。

【0002】

【従来の技術】近年、省資源や環境対策などが重視されるにつれて、ゴム製品の耐摩耗性に対する要求は、ますます厳しくなっている。特にタイヤトレッド、もみすりロール、ゴムローラ、ベルト、靴底及びシール材などのゴム製品は、他の物品と動的に接触しながら使用される

ために、その耐摩耗性は、ゴム製品の使用可能期間に直接影響する。このため摩耗性のより小さいゴム製品が製造可能なゴム組成物を求めて研究開発が続けられている。

【0003】耐摩耗性を向上させる方法としては、ポリマー構造の改良がある。例えば、官能性付与や高分子量成分の配合、分子量分布のシャープ化、又はシリカなどの充填剤と反応するカップリング剤の配合などが知られている。具体的には、耐摩耗性を向上させる目的で、特定のカーボンブラックを配合したゴム組成物(特開平11-60985、同11-60800)、官能性基を付与したシリカを配合したゴム組成物(特開平11-302450)、シラン系カップリング剤を配合したゴム組成物(特開平7-304906)、特定の亜鉛塩又はチオ硫酸ナトリウム塩を配合したゴム組成物(特開平9-151279)などがある。これらは既存の製造設備の改造が必要であったり、摩耗性改良効果とコストとのバランスが悪いなどの問題があり、低コストで摩耗性改良効果が高い方法が望まれている。

【0004】

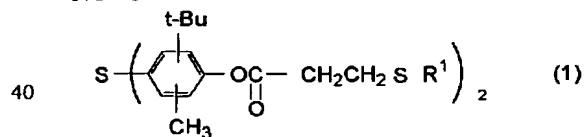
【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、汎用ゴムを使用した、耐摩耗性のゴム製品、例えばタイヤトレッド、もみすりロール、ゴムローラ、ベルト、靴底及びシール材などのゴム製品の製造に好適な加硫可能なゴム組成物の提供を目的とする。

【0005】

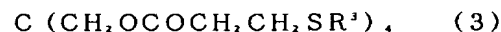
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために、加硫用ゴム組成物に様々な添加剤を用いて、耐摩耗性改良の検討をした結果、本発明に到達した。即ち、本発明は、天然ゴム及び合成ゴムから選ばれる1種以上のゴム100重量部に対して、カーボンブラック及びシリカから選ばれる一種以上の充填剤5～250重量部並びに下記の化学式(1)、(2)及び(3)から選ばれる一種以上の硫黄化合物0.1～10重量部を含有することを特徴とする耐摩耗性のゴム組成物を提供する。

【0006】

【化2】



【0007】



上記の式中の R^1 、 R^2 及び R^3 は、いずれも $\text{C}_a\text{H}_{2a+1}$ (a は1～24から選ばれる整数)で示されるアルキル基。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳しく説明する。

本発明に用いるゴムは、天然ゴム(NR)及び合成ゴムから選ばれるものであり、合成ゴムとしては、スチレン-ブタジエン共重合ゴム(SBR)、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合ゴム(NSBR)、ポリブタジエンゴム(BR)、ポリイソブレンゴム(IR)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム(NBR)、エチレン- α -オレフィン共重合ゴム(EPDM)、エチレン- α -オレフィン-ジエン共重合ゴム(EPDM)、1,2-ポリブタジエンゴム(1,2-PBD)などがある。

【0009】これらの中、タイヤトレッド製造用には、スチレン-ブタジエン共重合ゴム(SBR)、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合ゴム(NSBR)、ポリブタジエンゴム(BR)、ポリイソブレンゴム(IR)及び天然ゴムが、もみすりロール用には、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム(NBR)が、ゴムローラ用には、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム(NBR)及びスチレン-ブタジエン共重合ゴム(SBR)が、ベルト用には、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム(NBR)、エチレン- α -オレフィン共重合ゴム(EPM)、エチレン- α -オレフィン-ジエン共重合ゴム(EPDM)が、靴底用には、1,2-ポリブタジエンゴム(1,2-PBD)が好ましく用いられる。

【0010】本発明に用いるカーボンブラックは、特に制限はないが、例えば、ファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、グラファイトなどを用いることができる。これらの中でも、特にファーネスブラックが好ましく、その具体例としては、SAF、ISAF、IISAF、HAF、FEF、GPF、APF、SRF、MPFなどの種々のグレードのものが挙げられる。これらのカーボンブラックは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。カーボンブラックの窒素吸着比表面積(N_2SA)は、特に制限はないが、通常5~200 m^2/g 、好ましくは50~150 m^2/g 、より好ましくは80~130 m^2/g の範囲である。また、カーボンブラックのDBP吸油量は、特に制限はないが、通常5~300 $ml/100g$ 、好ましくは50~200 $ml/100g$ 、より好ましくは80~160 $ml/100g$ の範囲である。

【0011】本発明に用いるシリカは、特に制限はないが、例えば、乾式法ホワイトカーボン、湿式法ホワイトカーボン、コロイダルシリカ、及び沈降シリカなどが挙げられる。これらの中でも、含水ケイ酸を主成分とする湿式法ホワイトカーボンが特に好ましい。シリカの比表面積は、特に制限はされないが、窒素吸着比表面積(BET法)で、通常50~400 m^2/g 、好ましくは100~250 m^2/g の範囲であるときに、引張強度、及び加工性等が優れている。窒素吸着比表面積は、AS

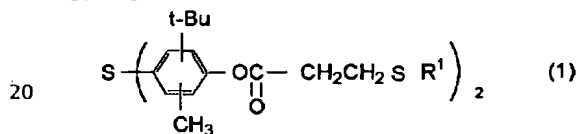
TM D3037-81に準じBET法で測定される値である。これらのシリカは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0012】本発明に用いるカーボンブラック及びシリカから選ばれる1種以上の充填剤は、ゴム100重量部に対して、5~250重量部であり、好ましくは10~150重量部である。5重量部未満では、加硫ゴムの機械的強度が不十分であり、250重量部を超えると加硫ゴムの伸びが不十分となる。シリカとカーボンブラックを併用する場合の混合割合は、目的や用途に応じて適宜選択されるが、シリカ:カーボンブラック(重量比)は、通常10:90~99:1、好ましくは40:60~90:10である。

【0013】本発明に用いる硫黄化合物は、下記の化学式で示される。

【0014】

【化3】



【0015】

$S(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}^2)_2 \quad (2)$

$C(\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{SR}^3)_4 \quad (3)$

上記の式中の R^1 、 R^2 及び R^3 は、いずれも C_aH_{2a+1} で示されるアルキル基であり、 a は1~24から選ばれる整数であるが、 a は好ましくは8~20、特に好ましくは12、14、16、18から選ばれる。

【0016】化学式(1)の具体例としては、 R^1 が $C_{12}H_{25}$ と $C_{14}H_{29}$ である化合物の混合物からなるもの(アデカ スタブAO-23;アデカ・アーガス化学(株)製)がある。化学式(2)の具体例としては、 R^2 が $C_{12}H_{25}$ である3,3'-チオビスプロピオン酸ジラウリルエステル(アンチオックスL;日本油脂(株)製、IRGANOX PS800;チバガイギー社製)、 R^2 が $C_{14}H_{29}$ である3,3'-チオビスプロピオン酸ジミリスチルエステル(DMTP「ヨシトミ」;吉富製薬(株)製)、 R^2 が $C_{17}H_{35}$ である3,3'-チオビスプロピオン酸ジステアリルエステル(アンチオックスS;日本油脂(株)製、IRGANOX PS802;チバガイギー社製)がある。化学式(3)の具体例としては、 R^3 が $C_{12}H_{25}$ であるもの(アデカ スタブAO-412S;アデカ・アーガス化学(株)製)がある。本発明に用いる前記の硫黄化合物は、ゴム100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.3~5重量部、より好ましくは0.5~2重量部用いられる。0.1重量部未満では摩耗性低下の効果が不十分であり、10重量部を超えるとコストに対する効果が不十分となる。

【0017】本発明のゴム組成物は、ゴム成分に対して、カーボンブラック及び／又はシリカからなる充填剤並びに特定の硫黄化合物を必須とするが、前記の各成分以外に、常法に従って、加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、老化防止剤、シランカップリング剤、可塑剤、滑剤、カーボンブラック及びシリカ以外の充填剤等のその他の配合剤を、また、エチレン- α オレフィン系ゴムの組成物の場合には、有機過酸化物、多官能性アクリル酸エステルなどを、ゴムの種類やゴムの用途に応じて適宜選択して、それぞれ必要量含有することができる。

【0018】本発明で使用される加硫剤は、通常のゴム加硫に使用されるものであり、特に限定されないが、例えば、粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、不溶性硫黄などの硫黄；塩化イオウ、セレン、テルル等の無機系加硫剤；モルホリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド、チウラムジスルフィド類、ジチオカルバミン酸塩等の含硫黄有機化合物が挙げられる。これらの加硫剤は、1種または2種以上使用される。加硫剤の配合量は、ゴム成分100重量部あたり、好ましくは0.1～15重量部、より好ましくは0.5～10重量部である。加硫剤の中、特に好ましいものは硫黄である。硫黄を加硫剤として用いる場合は、必要に応じて加硫促進剤、加硫促進助剤を併用することができる。

【0019】有機過酸化物としては、1,1-ジ-*t*-ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキササン、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-*t*-ブチルペルオキシ)ヘキササン、1,3-ビス(1-*t*-ブチルペルオキシ-イソプロピル)ベンゼン等が挙げられる。有機過酸化物の配合量は、ゴム成分100重量部あたり、好ましくは0.1～10重量部、より好ましくは1～7重量部である。

【0020】本発明で使用される前記加硫促進剤は、例えば、ヘキサメチレンテトラミン(H)等のアルデヒドアンモニウム類；ジフェニルグアニジン(D)、ジ(オトリル)グアニジン(DT)、オトリルビグアニド(BG)等のグアニジン類；チオカルバニリド、ジ(オトリル)チオウレア、N,N'-ジエチルチオウレア(EUR)、N,N'-ジブチルチオウレア(BUR)、N,N'-ジフェニルチオウレア(C)、テトラメチルチオウレア、トリメチルチオウレア、ジラウリルチオウレア(LUR)等のチオウレア類；メルカプトベンゾチアゾール(M)、ジベンゾチアゾルジスルフィド(DM)、2-(4-メルフォリノチオ)ベンゾチアゾール、2-(2,4-ジニトロフェニル)-メルカプトベンゾチアゾール、(N,N'-ジエチルチオカルバモイルチオ)ベンゾチアゾール等のチアゾール類；N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド(NS、NOB)、N-*t*-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド(NS)、N,N'-ジシク

ロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド(CZ、CM)、N,N'-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド等のスルフェンアミド類；テトラメチルチウラムジスルフィド(TT、TMT)、テトラエチルチウラムジスルフィド(TET)、テトラブチルチウラムジスルフィド(TBT)、テトラメチルチウラムモノスルフィド(TS)、ジベンタメチレンチウラムテトラスルフィド(TRA)等のチウラム類；ジメチルチオカルバミン酸亜鉛(PZ)、ジエチルチオカルバミン酸亜鉛(EZ)、ジ-*n*-ブチルチオカルバミン酸亜鉛(BZ)、エチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム(S、SDD、MSL)、ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジエチルチオカルバミン酸テルル(TL、TTT)、ジメチルチオカルバミン酸鉄等のカルバミン酸塩類；ブチルチオキサントゲン酸亜鉛等のキサントゲン酸塩類等が挙げられる。これらの加硫促進剤は、1種または2種以上使用される。加硫促進剤の配合量は、ゴム成分100重量部あたり、好ましくは0.1～20重量部、より好ましくは0.2～10重量部の割合である。

【0021】本発明で使用される前記加硫促進助剤は、例えば、酸化亜鉛(亜鉛華、活性亜鉛華、表面処理亜鉛華、複合亜鉛華など)、酸化マグネシウム、リサーチ、鉛丹、鉛白等の金属酸化物；ステアリン酸、オレイン酸、ステアリン酸亜鉛等の有機酸類等が挙げられる。これらの加硫促進助剤は、1種または2種以上使用される。加硫促進助剤の配合量は、ゴム成分100重量部あたり、好ましくは0.5～20重量部、より好ましくは1～10重量部である。

【0022】エチレン- α オレフィンゴムの組成物の場合、有機過酸化物と好ましく併用される多官能性アクリル酸エステルとしては、液状のものが好ましく、具体的にはエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレートなどが例示できる。

【0023】本発明で使用されるシランカップリング剤は、例えば、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、ビス(3-(トリエトキシシリル)プロピ

ル)テトラスルフィド、γ-トリメトキシシリプロピルジメチルチオカルバミルテトラスルフィド、γ-トリメトキシシリプロピルベンゾチアジルトテトラスルフィドなどのテトラスルフィド類などを挙げることができる。これらのシランカップリング剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。シランカップリング剤の配合割合は、シリカ100重量部に対して、好ましくは0.1~20重量部、より好ましくは1~10重量部の範囲である。

【0024】本発明で使用する前記滑剤は、例えば、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどの脂肪族炭化水素類、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マーガリン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸などの高級脂肪酸類またはこれらの金属塩類、すなわちリチウム塩、カルシウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩、カリウム塩など、パルミチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコールなどの脂肪族アルコール類、カブロン酸アミド、カプリル酸アミド、ラウリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミドなどの脂肪族アミド類、脂肪酸とアルコールとのエステル類、フルオロアルキルカルボン酸またはその金属塩、フルオロアルキルスルホン酸金属塩などのフッ素化合物類が挙げられる。

【0025】本発明で使用する前記カーボンブラック及びシリカ以外の充填剤は、重質炭酸カルシウム、胡粉、軽微性炭酸カルシウム、極微細活性炭炭酸カルシウム、リグニン処理炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、カオリンクレー、焼成クレー、パイロフライトクレー、カオリン、シラン処理クレー、セリサイト、タルク、微粉タルク、ケイ酸カルシウム(ウォラスナイト、ゾーノトナイト、花卉状ケイ酸カルシウム)、珪藻土、ケイ酸アルミニウム、マイカ、ケイ酸マグネシウム、チタン酸カリウム、エラストダイト、石膏繊維、ガラスバルン、シリカバルン、フライアッシュバルン、シラスバルン、カーボン系バルン、フェノール樹脂、熱硬化性フェノール樹脂、尿素樹脂、クマロン樹脂、スチレン系樹脂、サラン樹脂等の有機系バルン、アルミナ、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、二硫化モリブデン、グラファイト、ガラス繊維(チョップドストランド、ロービング、ミルドガラス繊維、ガラスフレーク)、カットファイバー、ロックファイバー、マイクロファイバー、炭酸繊維、芳香族ポリアミド繊維、チタン酸カリウム繊維、タッキファイバー、エボナイト粉末、木粉、セラミック、ゴム粉末、再生ゴム、チタン酸カリウム繊維、ベンガラ、シアニングリーン等を挙げる事ができる。これらは1種または2種以上使用される。これらの配合量は、ゴム成分100重量部に対して、好ましくは10~200重量部、より好

ましくは20~100重量部である。これらを配合することにより加硫ゴムの強度、破断伸び、硬度等を高めることができる。

【0026】本発明のゴム組成物は、意図する加硫物の用途、それに基づく性能に応じて、他のポリマーとのブレンドであってもなんら問題はない。本発明のゴム組成物は、常法に従ってロール、バンバリーミキサー、ニーダー等の混練機、押出機等を用いて各成分を混練することにより得ることができる。配合方法、配合順序としては、特に限定されないが、例えば、バンバリーミキサー、ニーダー、ロール等を用いて、ゴム成分、充填剤、可塑剤等を混合したのち、ロール等を用いて加硫剤、加硫促進剤、架橋促進剤及びその他のゴム薬品等を加える方法が挙げられる。本発明のゴム組成物中、ゴムと硫黄化合物との混合は、上記のように機械的に混練して行うことができるが、ゴムがラテックス又はゴム溶液から製造されるもの場合には、ラテックス又はゴム溶液に硫黄化合物を添加してゴムと共凝固又はゴムと共に脱溶剤して硫黄化合物を含有するゴムを得、これを用いて本発明のゴム組成物を製造してもよい。

【0027】加硫剤、加硫促進剤及び加硫促進剤と除く配合剤とジエン系ゴムの混合温度は、通常50~200℃であり、混合時間は、通常、30秒以上であり、好ましくは1~30分間である。加硫剤、加硫促進剤及び加硫促進剤の混合は、通常100℃以下、好ましくは室温~80℃まで冷却後行われ、その後、通常120~200℃、好ましくは140~180℃の温度で加硫する。本発明のゴム組成物の加硫は、例えば、プレス加硫、缶加硫、射出成形加硫、ホットエアー加硫、UHF加硫、LCM加硫、PCM加硫などもしくはこれらの組み合わせよりバッチ又は連続的に行える。

【0028】本発明のゴム組成物は、前記化学式

(1)、(2)又は(3)の硫黄化合物を含有させることにより、該硫黄化合物不含有のものに比較して摩耗性を10%以上低下させることができる。さらに本発明のゴム組成物は、加硫すると、引張強さ、伸び、引張応力に優れ、適度な硬度を有するゴム製品となる。このため本発明のゴム組成物は、通常のゴム製品の製造に適し、特に耐摩耗性が必要とされる各種タイヤ、特にタイヤトレッド、ロール類、特にのみすりロール、各種ローラ、ベルト、靴底、回転部分のシール材などの製造に好適に使用できる。

【0029】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中の部および%は、特に断らない限り、重量基準である。なお、以下の実施例における各種物性は、次の方法によって評価した。

(1)ムーニー粘度: JIS K6300 (ムーニー粘度試験)に準拠して(ML₁₊₁, 100℃)で測定す

る。

(2) 加硫物性；引張強さ、伸び、引張応力は、JIS K6251に準拠して測定する。

(3) 硬度；JIS A硬度を測定する。

(4) アクロン摩耗；JIS K6264に準拠し、円盤状試験片を用い、荷重27Nで測定する。単位はCC/1000回、又はCC/2000回。

【0030】実施例1

6インチロールを使用し、ロール温度50℃、回転数は前/後=20/25rpmにて、スチレン-ブタジエン共重合油展ゴム(SBR 1712)160部、カーボンブラックHAF(N-330)85部、芳香族系油20部、亜鉛華3部、ステアリン酸2部、老化防止剤(IPPD；精工化学(株)製、オゾノン3C)1部、硫黄化合物(アデカスタブAO-23、アデカ・アーガス化学(株)製；前記化学式(1)でアルキル基の炭素数が12と14の混合物)1部を混練し、さらに、硫黄1.5部、加硫促進剤(NS)1.2部を添加して混練した。このゴム組成物を金型に入れ、145℃、30分でプレス加硫して物性評価用試験片を得た。ゴム組成物の組成と物性評価結果を表1に示した。又、使用した原料の詳細を表4、5、6に示した。

比較例1

硫黄化合物を添加しないこと以外は、実施例1と全く同様にしてゴム組成物を製造し、加硫して物性評価をした。ゴム組成物の組成と物性評価結果を表1に示した。

【0031】実施例2

6インチロールを使用し、ロール温度70℃、回転数は前/後=20/25rpmにて、スチレン-ブタジエン共重合ゴム(SBR 1502)100部、シリカ65部、ナフテン系油5部、亜鉛華7部、ステアリン酸1部、クマロン樹脂5部、リグニン処理炭酸カルシウム15部、酸化チタン5部、DEG(ジエチレングリコール)2部、硫黄化合物(実施例1と同じ)1部を混練し、さらに、硫黄5部、加硫促進剤(CZ)1部を実施例1と同様にしてゴム組成物を製造し、160℃、30分でプレス加硫して物性評価用試験片を得、物性評価をした。ゴム組成物の組成と物性評価結果を表1に示した。又、使用した原料の詳細を表4、5、6に示した。比較例2

硫黄化合物を添加しないこと以外は、実施例2と全く同様にしてゴム組成物を製造し、加硫して物性評価をした。詳細は表1に示した。

【0032】実施例3

硫黄化合物として[アデカスタブAO-412S、アデカ・アーガス化学(株)製；前記化学式(3)に該当。 $C(CH_2OCOCH_2CH_2SC_2H_5)_4$]1部を用いた以外は、実施例2と全く同様にしてゴム組成物を製造し、加硫して物性評価をした。詳細は表1、表4、5、6に示した。

【0033】

【表1】

10

20

実施例と比較例	実-1	比-1	実-2	比-2	実-3
SBR 1712	160	160			
SBR 1502			100	100	100
HAFカーボンブラック	85	85			
シリカ			65	65	65
芳香族系油	20	20			
ナフテン系油			5	5	5
亜鉛華	3	3	7	7	7
ステアリン酸	2	2	1	1	1
クマロン樹脂			5	5	5
リグニン処理炭酸カルシウム			15	15	15
酸化チタン			5	5	5
DEG			2	2	2
老化防止剤 IPPD	1	1			
硫黄	1.5	1.5	5	5	5
加硫促進剤 NS	1.2	1.2			
加硫促進剤 CZ			1	1	1
硫黄化合物 AO-23	1		1		
硫黄化合物 AO-412S					1
評価結果：					
300%応力(MPa)	7	7	4	4	4
TB(MPa)	18	17	23	20	24
EB (%)	670	650	660	650	640
硬度 (JIS-A)	60	60	86	85	86
700%摩耗	0.19	0.25	0.08	0.12	0.07

【0034】実施例4

6インチロールを使用し、ロール温度50℃、回転数は前/後=20/25rpmにて、NBR100部、カーボンブラックHAF(IRM#7)40部、亜鉛華5部、ステアリン酸1部、老化防止剤(SP-P)1部、硫黄化合物(前記化学式(2)で炭素数18のアルキル基のもの。チバガイギー社製、IRGANOX PS-802)1部を混練し、さらに、硫黄1.5部、加硫促進剤(NS)0.7部を混練してゴム組成物を製造し、145℃、50分プレス加硫して物性評価用試験片を得、物性評価をした。ゴム組成物の組成と物性評価結果を表2に示した。又、使用した原料の詳細を表4、5、6に示した。

比較例3

硫黄化合物を添加しないこと以外は、実施例4と全く同

様にゴム組成物を製造し、加硫して物性評価をした。詳細は表2に示した。

【0035】実施例5

6インチロールを使用し、ロール温度75℃、回転数は前/後=20/25rpmにて、NBR100部、シリカ70部、DOP5部、亜鉛華5部、ステアリン酸1部、フェノール樹脂10部、DEG2部、老化防止剤(SP-P)1部、硫黄化合物(チバガイギー社製、IRGANOX PS-802)1部を混練し、さらに、硫黄2部、加硫促進剤(CZ)1.5部を混練して、ゴム組成物を製造し、150℃、60分プレス加硫して物性評価用試験片を得、物性評価をした。ゴム組成物の組成と物性評価結果を表2に示した。又、使用した原料の詳細を表4、5、6に示した。

【0036】実施例6

実施例6で使用したNBRは、実施例5のNBR、N230SLのラテックス状態において、硫黄化合物（チバガイギー社製、IRGANOX PS-802）1PHRを乳化してNBRラテックスに添加混合し、共凝固して固形ゴムとして使用した以外は、実施例5と全く同じように実験した。なお、ゴム組成物の混練に際して、硫黄化合物は添加していない。

【0037】実施例7

実施例7は、前記化学式（2）で炭素数12のアルキル基の硫黄化合物である、日本チバガイギー（株）製IR*10

*GANOX；PS-800を1部添加した以外は、実施例5と全く同様に実験した。

比較例4

比較例4は、硫黄化合物を添加しないこと以外は実施例5と全く同様に実験した。実施例6、7及び比較例4の、ゴム組成物の組成と物性評価結果を表2に示した。又、使用した原料の詳細を表4、5、6に示した。

【0038】

【表2】

実施例と比較例	実-4	比-3	実-5	比-4	実-6	実-7
NBR	100	100	100	100		100
NBR（注1）					100	
HAF（IRM#7）	40	40				
シリカ			70	70	70	70
DOP			5	5	5	5
亜鉛華	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1
フェノール樹脂			10	10	10	10
DEG			2	2	2	2
老防SP-P	1	1	1	1	1	1
硫黄	1.5	1.5	2	2	2	2
加硫促進剤NS	0.7	0.7				
加硫促進剤CZ			1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄化合物 PS-800						1
硫黄化合物 PS-802	1		1		1	
評価結果：						
300%応力(MPa)	13	13	12	12	12	12
TB(MPa)	27	27	28	28	28	28
EB (%)	580	570	620	610	610	600
硬度 (JIS-A)	74	74	94	94	94	94
7クロン摩耗 CC/2000 回	0.02	0.03	0.02	0.05	0.02	0.03

注1：NBRに硫黄化合物をラテックス状態で添加し共凝固して使用。

【0039】実施例8、比較例5

6インチロールを使用し、ロール温度50℃、回転数は前/後=20/25rpmにて、EPM100部、カーボンブラックGPF40部、カーボンブラックSRF30部、パラフィン系油25部、亜鉛華5部、ステアリン酸1部、硫黄化合物（前記化学式（2）で炭素数14のアルキル基のもの。比較例5は、硫黄化合物無添加。）を混練し、さらに、エチレングリコールジメタクリレート（EDM）2部、DCP（40%）8部を混練して、ゴム組成物を製造し、160℃、20分プレス加硫して 50

物性評価用試験片を得、物性評価をした。ゴム組成物の組成と物性評価結果を表3に示した。又、使用した原料の詳細を表4、5、6に示した。

【0040】

【表3】

実施例と比較例	実-8	比-5
E P D M	100	100
G P F (N-660)	40	40
S R F (N-770)	30	30
パラフィン系油	25	25
亜鉛華	5	5
ステアリン酸	1	1
D C P (40%)	8	8
E D M	2	2
硫黄化合物DMT P	1	
評価結果：		
300%応力(MPa)	7	7
T B (MPa)	12	11
E B (%)	480	470
硬度 (JIS-A)	58	58
7000摩耗 CC/1000 回	0.16	0.22

【0041】

【表4】

名称	内 容
SBR	ML1+4,100℃=52、結合率=23.5%、 JSR (株) 製 SBR1502
油展SBR	ML1+4,100℃=47、結合率=23.5%、 AROMA 37.5PHR、 JSR (株) 製 SBR1712
NBR	ML1+4,100℃=42、結合率=35%、 JSR (株) 製 NBR N230SL
EPDM	ML1+4,100℃=40、JSR (株) 製 EP11
HAF(N-330)	カーボンブラック、三菱化学 (株) 製 ダイアブラックH
HAF(IRB#7)	カーボンブラック、東京材料 (株) 製
GPF(N-660)	カーボンブラック、三菱化学 (株) 製
SRF(N-770)	カーボンブラック、三菱化学 (株) 製
シリカ	日本シリカ (株) 製、ニブシールVN3、比重1.95、 粒子径30 μ m、比表面積240m ² /g
芳香族系油	JSR (株) 製 AROMA 比重1.0117 流動点12.5℃、 粘度117.8(SUS,99℃)
ナフテン系油	出光興産 (株) 製、フッソール FLEX#1150、比重0.9266、流動点 -40.0℃、粘度38.82(SUS,99℃)
パラフィン 系油	出光興産 (株) 製、ダイナブ 吨対 PW-380、 比重0.8769、流動点-15℃ 粘度30.1(CSt,98℃)
亜鉛華	亜鉛華1号、比重5.5、白水化学工業 (株) 製
ステアリン酸	日本油脂 (株) 製
クマロン 樹脂	新日鉄化学 (株) 製、クマロン樹脂NG-4、 比重1.1、軟化点81~100℃
フェノール樹 脂	熱硬化型フェノール樹脂、住友デユレズ (株) 製、 スミライトレジンPR

名称	内 容
リグニン処理 炭酸カルシウム	白石カルシウム (株) 製
酸化チタン	堺化学工業 (株) 製
DOP	ジオクチルフタレート
DEG	ジエチレングリコール、和光純薬 (株) 製
EDM	エチレンジメタクリレート
老化防止剤 I P P D	老化防止剤 (N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニ レンジアミン) 精工化学 (株) 製、オゾンノン3C
老化防止剤 S P - P	老化防止剤 ((α -メチルベンジル) フェノール) 川口化学工業 (株) 製、アンテージ S P - P

【0043】

* * 【表6】

名称	内 容
硫黄	粉末硫黄、鶴見化学 (株) 製
DCP	ジクミルペルオキシド(40%)、日本油脂 (株) 製、パークミル D
加硫促進剤 N S	川口化学工業 (株) 製、アクセル NS
加硫促進剤 C Z	川口化学工業 (株) 製、アクセル CZ
硫黄化合物 A O-23	式 (1) の硫黄化合物、R;C12/14 アデカスタブ (株) 製、アデカスタブ AO-23
AO- 412S	式 (3) の硫黄化合物、R;C12 アデカスタブ (株) 製、アデカスタブ AO-412S
IRGANOX PS800	式 (2) の硫黄化合物 R;C12、 チバガイギー社製、イrganox PS800
IRGANOX PS802	式 (2) の硫黄化合物 R;C18、 チバガイギー社製、イrganox PS802
DMTP ヨシトミ	式 (2) の硫黄化合物 R;C14、 吉富製薬 (株) 製

【0044】

【発明の効果】表1～表3から明らかなように、本発明の特定の硫黄化合物を配合したゴム組成物の加硫物は、前記特定の硫黄化合物を配合しないものと比較して、引張応力、引張強度、伸び、硬度の物性値においてはほぼ同じであり、さらに、アクロン摩耗試験の結果は、本発明

の特定の硫黄化合物を配合したものは、いずれも摩耗性が小であった。この結果、本発明のゴム組成物は、耐摩耗性を必要とする加硫ゴム製品、例えば、車両用タイヤトレッド、サイドウォール、ベルト、各種ロール、もみすりロール、ローラー、靴底、シール材などの製造に有用である。

【手続補正書】

【提出日】平成12年7月17日(2000. 7. 17)

* 【補正方法】変更

【補正内容】

【手続補正1】

【0033】

【補正対象書類名】明細書

【表1】

【補正対象項目名】0033

*

実施例と比較例	実-1	比-1	実-2	比-2	実-3
SBR 1712	160	160			
SBR 1502			100	100	100
HAFカーボンブラック	85	85			
シリカ			65	65	65
芳香族系油	20	20			
ナフテン系油			5	5	5
亜鉛華	3	3	7	7	7
ステアリン酸	2	2	1	1	1
クマロン樹脂			5	5	5
リグニン処理炭酸カルシウム			15	15	15
酸化チタン			5	5	5
DEG			2	2	2
老化防止剤 IPPD	1	1			
硫黄	1.5	1.5	5	5	5
加硫促進剤 NS	1.2	1.2			
加硫促進剤 CZ			1	1	1
硫黄化合物 AO-23	1		1		
硫黄化合物 AO-412S					1
評価結果:					
300%応力(MPa)	7	7	4	4	4
TB(MPa)	18	17	23	20	24
EB (%)	670	650	660	650	640
硬度 (JIS-A)	60	60	86	85	86
摩擦摩耗 CC/1000回	0.19	0.25	0.08	0.12	0.07

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正内容】

【0040】

【表3】

実施例と比較例	実-8	比-5
EPM	100	100
GPF (N-660)	40	40
SRF (N-770)	30	30
パラフィン系油	25	25
亜鉛華	5	5
ステアリン酸	1	1
DCP (40%)	8	8
EDM	2	2
硫黄化合物DMTP	1	
評価結果：		
300%応力(MPa)	7	7
TB(MPa)	12	11
EB (%)	480	470
硬度 (JIS-A)	58	58
7ヶcc/摩耗 CC/1000 回	0.16	0.22

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正内容】

【0041】

【表4】

名称	内 容
S B R	ML1+4,100℃=52、結合対価=23.5%、 JSR (株) 製 SBR1502
油展 S B R	ML1+4,100℃=47、結合対価=23.5%、 AROMA 37.5PHR、 JSR (株) 製 SBR1712
N B R	ML1+4,100℃=42、結合対価=35%、 JSR (株) 製 NBR N230SL
E P M	ML1+4,100℃=40、JSR (株) 製 EP11
HAF(N-330)	カーボンブラック、三菱化学 (株) 製 ダイアブラックH
HAF(IRB#7)	カーボンブラック、東京材料 (株) 製
GPF(N-660)	カーボンブラック、三菱化学 (株) 製
SRF(N-770)	カーボンブラック、三菱化学 (株) 製
シリカ	日本シリカ (株) 製、ニブシールVN3、比重 1.95、 粒子径 30m μ 、比表面積 240m ² /g
芳香族系油	JSR (株) 製 AROMA 比重 1.0117 流動点 12.5℃、 粘度 117.8(SUS,99℃)
ナフテン系油	出光興産 (株) 製、フッコール FLEX#1150、比重 0.9266、流動点 -40.0℃、粘度 38.32(SUS,99℃)
パラフィン 系油	出光興産 (株) 製、ダイナブ 吨対価 PW-380、 比重 0.8769、流動点 -15℃ 粘度 30.1(CS,98℃)
亜鉛華	亜鉛華 1 号、比重 5.5、白水化学工業 (株) 製
ステアリン酸	日本油脂 (株) 製
クマロン樹脂	新日鉄化学 (株) 製、クマロン樹脂 NG-4、 比重 1.1、軟化点 81~100℃
フェノール樹脂	熱硬化型フェノール樹脂、住友デュレズ (株) 製、 スミライトレジン PR

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C 0 8 L 9/00
9/02

識別記号

F I

C 0 8 L 9/00
9/02

テーマコード (参考)